

Intelligente anorganische Tenside: mehr als Oberflächenspannung**

Steve Landsmann, Martin Wessig, Marius Schmid, Helmut Cölfen und Sebastian Polarz*

Die Verknüpfung von funktionellen Nanostrukturen mit höheren Längenskalen, und letztendlich mit der makroskopischen Welt, spielt eine Schlüsselrolle für deren erfolgreiche Implementierung in zukünftigen Technologien.^[1] Folglich ist die Entwicklung neuartiger Materialien, die sich effektiv an ihre Umgebung anpassen können, eine entscheidende Zielsetzung. Diese Fähigkeit wird entweder als stimuliresponsives oder sogar als „intelligentes“ Verhalten charakterisiert.^[2] Intelligente Materialien können eigenständig eine Änderung in der Umgebung wahrnehmen, sie verarbeiten und darauf reagieren. Bei den potenziellen Reizen unterscheidet man zwischen physikalischen (z.B. Temperatur, magnetische oder elektrische Felder) und chemischen. Viele interessante Beispiele für intelligente Systeme sind im Bereich der „weichen Materie“ zu finden. Der bekannteste Vertreter ist die Klasse der thermotropen Flüssigkristalle, deren optische Eigenschaften über elektrische Felder gesteuert werden und somit in Flüssigkristallbildschirmen (LCDs) eingesetzt werden.

Flüssigkristallines Verhalten kann auch bei amphiphilen Molekülen wie Tensiden beobachtet werden. Herkömmliche Tenside bestehen aus einer hydrophilen, wasserlöslichen Kopfgruppe und mindestens einem hydrophoben Alkylrest. Folglich ordnen sich Tenside zu definierten Aggregaten an, wenn sie in Kontakt mit einem selektiven Lösungsmittel wie Wasser gebracht werden. Übliche Strukturen sind Micellen, Vesikel oder lytische Phasen. Es sind nur wenige Untersuchungen zum Verhalten von Amphiphilen auf externe Reize bekannt. Winnik und Manners et al. haben ein interessantes Beispiel vorgestellt, bei dem die Micellbildung eines Polyferrocenylsilan-Diblockcopolymers durch Redoxprozesse beeinflusst werden konnte.^[3] Der zuletzt genannte Beitrag zeigt, dass die Kombination von Selbstanordnungsphänomenen mit stimuliresponsiven Eigenschaften ein faszinierendes, noch recht unerforschtes Gebiet darstellt.

Die Herstellung eines Systems, das effektiv auf einen chemischen Reiz antworten kann, würde einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiet der Tenside und Selbstanordnung bedeuten. Herkömmliche Tenside mit chemisch inerten organischen Gruppen bieten diese Möglichkeit nicht, und Tensidsysteme mit reaktiven anorganischen Bausteinen wurden nur selten beschrieben.^[4]

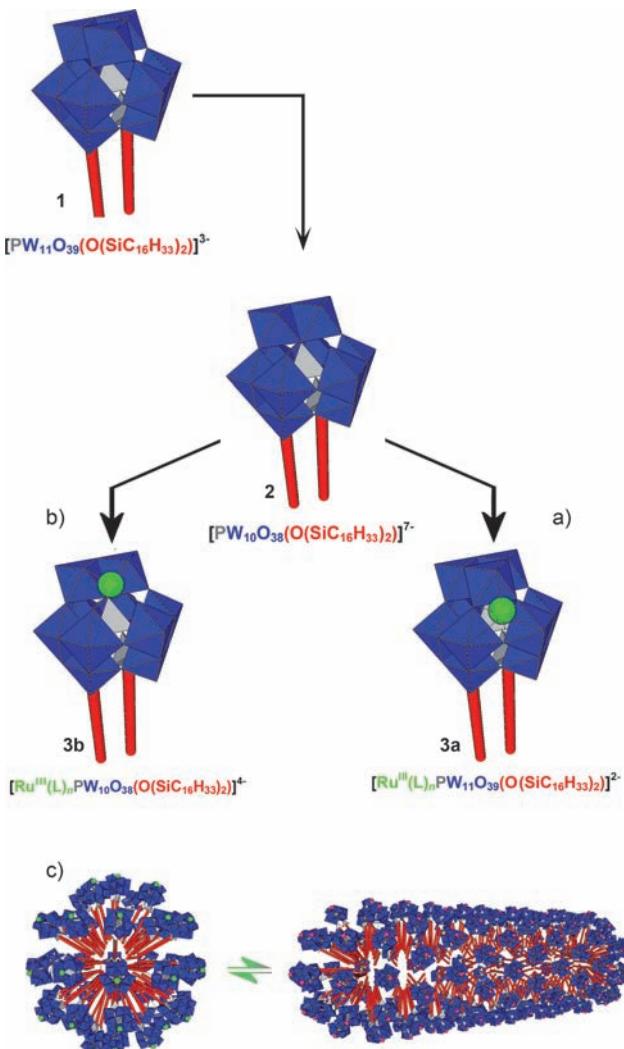
Erst kürzlich wurde ein Amphiphil vorgestellt, das eine besondere Kopfgruppe trägt: einen Polyoxometallat-Cluster (POM).^[5] POMs sind molekulare Verbindungen mit einer erstaunlichen Vielfalt an physikalischen und chemischen Eigenschaften.^[6] Cronin et al. konnten 2008 einen Mangan-Anderson-Cluster mit zwei Alkylketten funktionalisieren^[7] und unter anderem die Bildung einer unüblichen Vesikelstruktur beobachten. Des Weiteren haben Wu et al. die Modifizierung eines Mangan-Anderson-Clusters mit zwei Azo-benzolgruppen beschrieben, der von kationischen Ammoniumtensiden eingekapselt war.^[8] Es wurde gezeigt, dass sich die Selbstanordnung bei UV-Bestrahlung ändert.

Wir haben kürzlich eine neue Klasse von Tensiden mit dem POM-Cluster [PW₁₁O₃₉] als Kopfgruppe vorgestellt, an die zwei lange Alkylketten angebracht wurden (Schema 1).^[9] Es wurde gezeigt, dass diese einzigartigen POM-Tenside (POMSURFs) **1** sich nicht nur wie Amphiphile verhalten, sondern gleichzeitig auch katalytische Aktivität aufweisen. Die Komplexität von POMSURF **1** könnte deutlich erhöht werden, indem zusätzlich ein funktionelles Übergangsmetall in die Kopfgruppe integriert wird. In dieser Hinsicht ist es wichtig, dass unter basischen Bedingungen einzelne W=O-Einheiten schrittweise von POM-Clustern abgespalten werden können, wobei sich lakanare POMs bilden,^[10] an deren niederkordinierte Sauerstoffatome diverse Übergangsmetalle binden.^[11] Die Reaktion des [PW₁₁O₃₉]-Tensids **1** ($\delta(^{31}\text{P}) = -13.6 \text{ ppm}$) wurde mit In-situ-³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt (siehe die Hintergrundinformationen, SI-1). Die nach basischer Behandlung erhaltene chemische Verschiebung ($\delta(^{31}\text{P}) = -12.1 \text{ ppm}$) zeigt an, dass sich eine neue, lakanare Spezies mit einer [PW₁₀O₃₈]-Kopfgruppe gebildet hat (**2** in Schema 1). Anschließend wurde **2** mit Ruthenium(III)-chlorid versetzt, um eine definierte Reaktion zwischen der lakanaren Kopfgruppe [PW₁₀O₃₈]⁷⁻ als Ligand und Ru³⁺ durchzuführen. Eine Änderung der optischen Eigenschaften konnte UV/Vis-spektroskopisch detektiert werden (siehe SI-2), was auf die Wechselwirkung der Orbitale von Ru^{III} mit dem POM-Liganden zurückgeführt werden kann. Zwingende Beweise konnten durch die Fällung von POMSURF mit dem organischen Ammoniumkation Bu₄N⁺ erhalten werden, da für die quantitative Fällung genau zwei Äquivalente benötigt wurden, was bedeutet, dass die Kopfgruppe nach der Reaktion mit RuCl₃ eine Ladung von 2- aufweist. Da zudem die überstehende Lösung farblos war, heißt das, dass das gesamte Ru^{III} an POMSURF gebunden ist. Übereinstimmend mit anderen Ru^{III}-enthaltenden POMs war es trotz des Paramagnetismus möglich, NMR-Spektren aufzunehmen.^[12] Es wurden ¹H-, ²⁹Si-, ³¹P- und ¹⁸³W-NMR-Spektren gemessen (siehe SI-3). Ein Vergleich mit den Spektren der Ausgangsverbindung **1** ergab, dass sich weder die Symmetrie noch die Struktur des POMSURF geändert hat. So weist das ¹⁸³W-NMR-Spektrum sechs Signale mit einem 2:2:1:2:2:2-Muster

[*] Dipl.-Chem. S. Landsmann, M. Wessig, M. Schmid, Prof. Dr. H. Cölfen, Prof. Dr. S. Polarz
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz
78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: sebastian.polarz@uni-konstanz.de
Homepage: <http://cms.uni-konstanz.de/polarz>

[**] Wir danken der Universität Konstanz für finanzielle Unterstützung und C. Lizandara für die TEM-Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200139> zu finden.



Schema 1. Synthese von Ru-POM-Tensiden. Ru kann entweder an die Oberfläche des POM (a) oder in die Tasche der lunkeraren Spezies (b) gebunden werden. c) Reversibles elektrochemisches Schalten zwischen sphärischen und stäbchenförmigen Micellen.

auf, das für eine intakte $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ -Kopfgruppe charakteristisch ist. Die Salzsäure, die bei der Hydrolyse des RuCl_3 in Wasser entsteht, führt offenbar zu einer Rückreaktion zu **1**, bevor das Ru^{III} in die Tasche der lunkeraren Spezies koordinieren kann. In den FT-IR- (siehe SI-4) und FT-Raman-Spektren sind Schwingungen im Bereich für Ru-O-Bindungen (ca. 800, 690, 640 cm^{-1}) zu finden.^[13] Das bedeutet, dass das Ru^{III} über W-O-Ru-Verknüpfungen an die äußere Oberfläche des POM-Clusters gebunden ist, wie in Schema 1 gezeigt (**3a**). Zusammenfassend kann man dem POMSURF **3a** die Summenformel $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})_n\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}(\text{SiC}_{16}\text{H}_{33})_2)]^{2-}$ zuordnen (mit L = weitere Liganden wie Cl^- , H_2O), die zudem in guter Übereinstimmung mit den elementaranalytischen Daten ist. Der erfolgreiche Einbau von Ruthenium in die lunkerare Position von **2** kann durch die Verwendung eines reaktiveren Rutheniumkomplexes und Vermeiden des An-säuerns erreicht werden. Wir haben entsprechend der Methode von Proust et al. das labile $[[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]_2]$ genutzt.^[14] Das Produkt wurde wie zuvor analysiert. Dabei gab

es klare Anzeichen für die Bildung der Verbindung **3b** (siehe SI-5). In den NMR-Spektren änderte sich die chemische Verschiebung des Phosphoratoms in **3b** zu $\delta^{(31)\text{P}} = -10.80$ ppm, und auch das ^{183}W -NMR-Spektrum zeigte deutliche Veränderungen. Zudem belegten deutliche Unterschiede der FT-IR- und FT-Raman-Spektren, dass sich ein anderer POM-Cluster ($[\text{PW}_{10}\text{O}_{38}]$) mit in die lunkerare Tasche koordiniertem Ruthenium gebildet hat. Für weitere Untersuchungen standen somit zwei Ru-haltige POMSURF zur Verfügung.

Als nächstes wurden die amphiphilen Eigenschaften untersucht. Bei Zugabe von wenig Wasser ist unter dem Polarisationsmikroskop eine verzerrte, polygonale Textur zu erkennen, die typisch für kolumnare Phasen ist (Abbildung 1). Die Nanostruktur wurde durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Daten passen zu einer hexagonalen Anordnung von Zylindern (Raumgruppe $P6/m\bar{m}$, Abbildung 1d) mit einer Gitterkonstante $a = 5.11 \text{ nm}$.

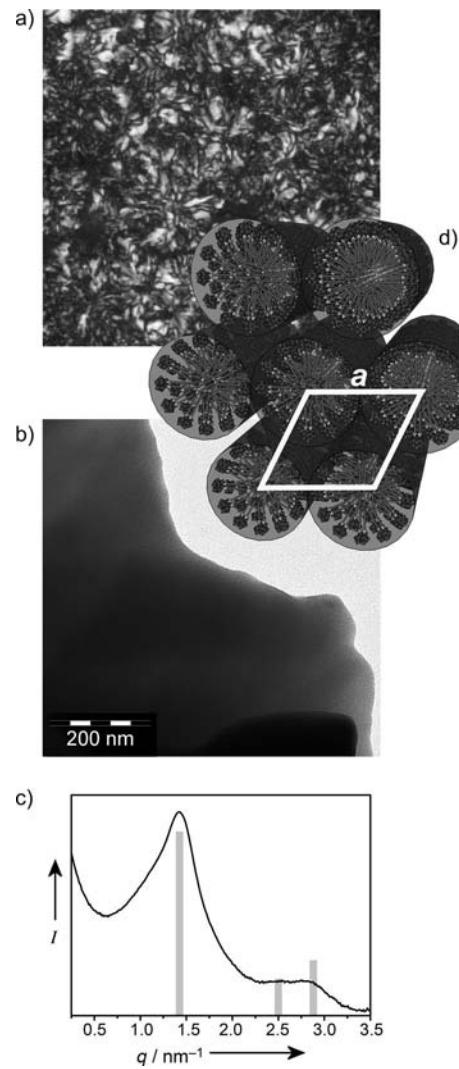


Abbildung 1. Bildung von Flüssigkristallen aus dem Ru-POMSURF **3a**. Polarisationsmikroskopie (a), TEM (b), SAXS (c) und ein Schema der LC-Struktur (d).

Allerdings ist das herausragende Merkmal dieses Systems die Ausbildung neuer funktioneller Eigenschaften der Kopfgruppe. Cyclovoltammetrische Messungen des Ruthenium-POM in saurer wässriger Lösung offenbarten drei reversible Redoxpaare im Bereich von +1.3 V bis -0.3 V (Abbildung 2), die Ru^{III/IV}- ($E^0 = 0.545$ V),^[15] Ru^{II/III}- ($E^0 = 0.239$ V) und W^{V/VI}-Übergängen ($E^0 = -0.069$ V) zugeordnet werden können.

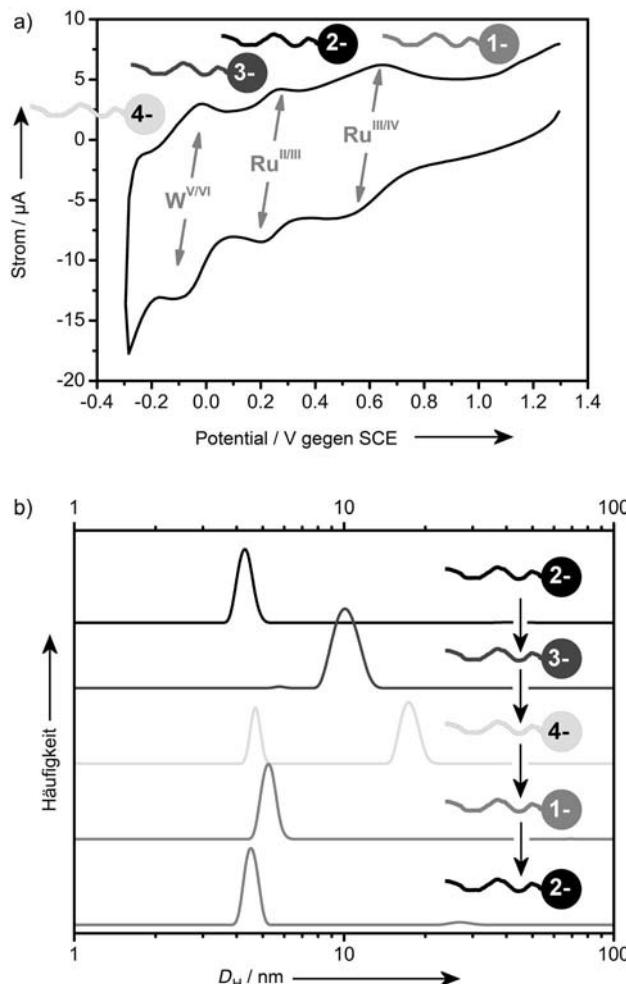


Abbildung 2. Elektrochemisches Schalten von POMSURF **3a**, untersucht mit CV (a) und DLS (b). Die Ladung der Kopfgruppe wird zusätzlich gezeigt.

Wegen dieser elektrochemischen Aktivität kann die Kopfgruppe des Tensids mit magnetischem Moment (Ru^{III}) in eine diamagnetische Kopfgruppe umgewandelt werden, was mithilfe von Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie (Abbildung 3) bewiesen werden kann. Aufgrund der geringen Symmetrie der Ligandensphäre am Ruthenium ist keine ausgeprägte Hyperfeinstruktur zu erkennen. Zudem ist das Spektrum infolge von Dipolwechselwirkungen verbreitert, die durch die Nähe der Kopfgruppen innerhalb der Micelloberfläche herrühren. Weiterhin ändern sich durch das elektrochemische Schalten nicht nur die magnetischen Eigenschaften, sondern es kann auch die Ladung

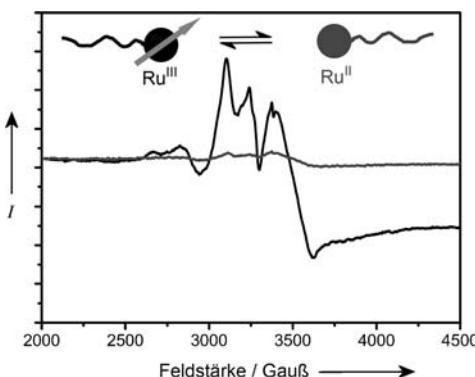


Abbildung 3. Elektrochemisches Schalten der magnetischen Eigenschaften des Ru-POMSURF **3a**, untersucht mit ESR-Spektroskopie vor (schwarz) und nach Reduktion (grau).

der Kopfgruppe von 2– für **3a** systematisch variiert werden: durch Reduktion zu 3– und 4– sowie durch Oxidation zu 1– (Abbildung 2a). Somit kann die vorgestellte POMSURF-System eine Schlüsselfrage in der Tensidwissenschaft beantworten: Wie beeinflusst die Kopfgruppenladung das Selbstanordnungsverhalten?

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) an micellaren Lösungen des POMSURF **3a** wurden interessante Effekte beobachtet (Abbildung 2b). Der hydrodynamische Durchmesser D_H der Mizellen beträgt 4.3 nm, was gut zu den Ausmaßen von **3a** passt. Eine Reduktion löst ein Wachstum der Aggregate auf $D_H = 10.0$ nm aus. Bei einer Kopfgruppenladung von 4– werden zwei Werte für D_H gefunden: 4.7 nm und 17.3 nm. Dies ist ein Anzeichen für das Auftreten von anisotropen Objekten wie Stäbchenmizellen (Schema 1c). Um diese Annahme zu bestätigen, wurden weitere analytische Methoden angewendet. Der große elektronische Kontrast zwischen der [PW₁₁O₃₉Ru]-Kopfgruppe und den Alkylketten ermöglicht es, zuverlässige SAXS-Daten der micellaren Dispersionen aufzunehmen. Es wurden Porod- und Kratky-Plots für die Identifizierung der Form verwendet (siehe SI-6).^[16] Die Steigung des Porod-Plots ($\log I$ gegen $\log q$) beträgt etwa -1, was auf die Bildung von Stäbchen hinweist. Die Form des Kratky-Plots ($q^2 I$) ist fast linear im höheren q -Bereich, was wiederum auf Stäbchen hinweist. Als dritte, unabhängige Methode wurde eine analytische Ultrazentrifugation ausgeführt (siehe SI-6). Dabei wurden Reibungskoeffizienten >1 erhalten, und das berechnete Seitenverhältnis zeigt, dass es sich um elongierte Partikel handelt. Es ist wichtig zu betonen, dass der gesamte Prozess reversibel ist. Der elektrochemische Zyklus ist mit den Kopfgruppenladungen 1– ($D_H = 5.3$ nm) und 2– ($D_H = 4.4$ nm) vollständig, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Es wurde schon bewiesen, dass das POMSURF-System auf Stimuli reagiert, jedoch fehlte bis jetzt die Verbindung zur makroskopischen Welt. Deswegen wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem das Schalten der Lichtsammelleigenschaften von Mizellen aus POMSURF **3a** untersucht wird. Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 4 zu sehen. Das Anregungsspektrum von **3a** hat ein Maximum bei $\lambda = 382$ nm. Eine Fluoreszenz wird beobachtet, wobei die Hauptsignale bei $\lambda = 417$ nm und 700 nm auftreten (Abbil-

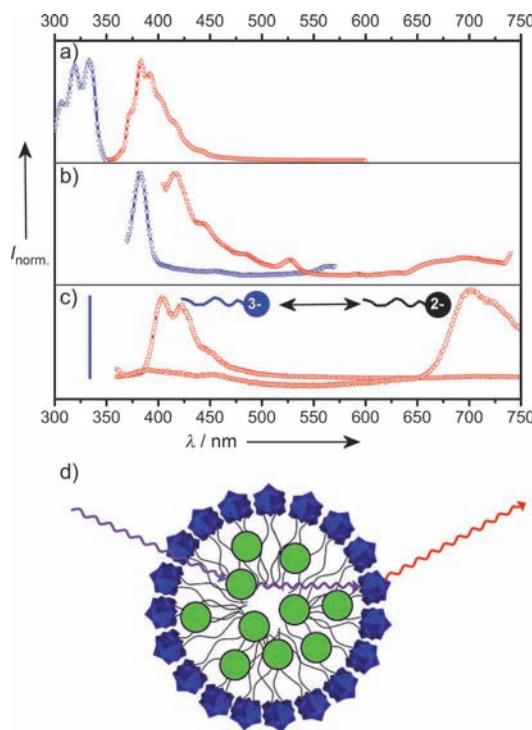


Abbildung 4. Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot) von a) Pyren in Lösung, b) POMSURF 3a und c) Pyren in Micellen aus 3a vor (○) und nach elektrochemischer Reduktion (□); die Anregungswellenlänge war 334 nm (senkrechte blaue Linie). d) Schematische Darstellung des FRET-Prozesses zwischen Pyren (●) und dem POMSURF.

dung 4b). Pyren wiederum absorbiert Licht bei ca. 330 nm und emittiert bei ca. 385 nm (Abbildung 4a). Folglich könnten POMSURF 3a und Pyren ein Paar für den Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) bilden (Abbildung 4d).^[17] Wenn Pyren in die hydrophoben Domänen der Aggregate von POMSURF 3a eingeschlossen ist und eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 334 \text{ nm}$ eingestrahlt wird, ist eine quantitative Löschung der für Pyren charakteristischen Fluoreszenz zu beobachten. Es wird statt dessen eine Emission bei 700 nm gefunden, die mit 3a assoziiert ist. Nach elektrochemischem Schalten zu einer Kopfgruppenladung von 3-, begleitet von einer Phasenumwandlung der Aggregate, ist eine deutliche Änderung des optischen Verhaltens des Systems zu erkennen. Das Emissionsspektrum ist jetzt eine Überlagerung der Fluoreszenzsignale von Pyren und dem POMSURF (Abbildung 4d). Das bedeutet, dass der FRET an- und ausgeschaltet werden kann.

Das Ziel dieses Beitrags war die Ausdehnung der üblichen Eigenschaften von Tensiden in das Feld der intelligenten Materialien. Die Synthese einzigartiger Tenside mit einer anorganischen Kopfgruppe, die zwei verschiedene Metalle (W, Ru) enthält, führt zu einer Vielfalt von neuen Fähigkeiten. Das magnetische Moment und die Ladung der Kopfgruppe können elektrochemisch kontrolliert werden. Das reversible Schalten zwischen zwei verschiedenen Aggregatstrukturen unterschiedlicher Symmetrie wurde aufgezeigt. Zu guter Letzt wurde das neuartige Tensidsystem als Lichtfänger eingesetzt, der nach Bedarf zudem an- und ausgeschaltet werden kann.

Experimentelles

$\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{SiC}_{16}\text{H}_{33})_2\text{O}]$ (**1**) und $[\{\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\}_2]$ wurden nach Literaturmethoden hergestellt.^[9,18]

3a: Zu einer Lösung aus $\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{SiC}_{16}\text{H}_{33})_2\text{O}]$ (420 mg, 0.128 mmol) in Wasser (6 mL) wurde 2 M wässrige Natriumcarbonatlösung (0.385 mL, 0.771 mmol) zugegeben. Im Anschluss wurde Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat (28.0 mg, 0.135 mmol) in Wasser (1.5 mL) zugegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung tropfenweise in Acetonitril (200 mL) gegeben und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde anschließend in Acetonitril aufgenommen und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde zur Trockne eingeengt und das Produkt bei 80°C im Vakuum getrocknet (380 mg Ausbeute).

¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.24$ (s, 1 H), 6.64 (s, 1 H), 1.60–1.10 (m, 56 H), 0.85 (t, $J = 6.8$, 6 H), 0.71 ppm (t, $J = 7.6$, 4 H). ³¹P-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -13.82$ ppm. ²⁹Si-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -51.24$ ppm. ¹⁸³W-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -97.81$ (2 W), -103.47 (2 W), -107.30 (1 W), -120.66 (2 W), -198.13 (2 W), -251.36 ppm (2 W). IR (ATR, Polyoxometallat-Region): $\tilde{\nu} = 1112$ (Si-O-Si), 1065 (P-O), 1049 (sh, P-O), 1035 (P-O), 998 (sh, W=O), 981 (sh, W=O), 955 (W=O), 862 (W-O-W), 803 (W-O-W), 774 (W-O-W), 743 (W-O-W), 699 cm⁻¹ (W-O-W).

3b: Eine Mischung aus $[\{\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\}_2]$ (67.4 mg, 0.110 mmol) und AgBF_4 (85.7 mg, 0.440 mmol) in Acetonitril (2.5 mL) wurde 2 h auf 40°C erwärmt. Das ausgefallene AgCl wurde durch Filtration abgetrennt, und das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt. Die entstandene ölige Substanz wurde in Wasser (2 mL) aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde anschließend schnell zu einer frischen Mischung aus $\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{SiC}_{16}\text{H}_{33})_2\text{O}]$ (600 mg, 0.184 mmol) in Wasser (10 mL) und einer 2 M wässrigen Natriumcarbonatlösung (0.918 mL, 1.835 mmol) gegeben. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung in Acetonitril (250 mL) gegeben und eingeengt. Anschließend wurde der Rückstand wieder in Acetonitril aufgenommen und zentrifugiert. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde zur Trockne eingeengt und das Produkt bei 80°C im Vakuum getrocknet (490 mg Ausbeute).

¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 6.00$ –5.00 (m, 4 H), 2.11 (m, 3 H), 1.60–1.00 (m, 62 H), 0.84 (t, $J = 6.8$, 6 H), 0.42–0.24 ppm (m, 4 H). ³¹P-NMR (D_2O): $\delta = -10.78$ ppm. ²⁹Si-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -53.71$ (1 Si), -59.65 ppm (1 Si). IR (ATR, Polyoxometallat-Region): $\tilde{\nu} = 1122$ (sh, Si-O-Si), 1085 (P-O), 1060 (sh, P-O), 1039 (P-O), 1020 (P-O), 965 (sh, W=O), 944 (W=O), 844 (W-O-W), 803 (W-O-W), 716 cm⁻¹ (br, W-O-W).

Eingegangen am 6. Januar 2012
Online veröffentlicht am 3. Mai 2012

Stichwörter: Flüssigkristalle · Polyoxometallate · Selbstorganisation · Stimuliresponsive Materialien · Tenside

- [1] G. Whitesides, *Technol. Rev.* **1998**, *101*, 84.
- [2] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101; K. Sieradzki, *Science* **2011**, *332*, 1158.
- [3] J.-C. Eloi, D. A. Rider, G. Cambridge, G. R. Whittell, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8903.
- [4] W. Weng, J. B. Beck, A. M. Jamieson, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11663; S. Polarz, R. Regenspurger, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2426.
- [5] T. R. Zhang, S. Q. Liu, D. G. Kurth, C. F. J. Faul, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 642; D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin,

- Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736.
- [6] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34; C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1.
- [7] J. Zhang, Y. F. Song, L. Cronin, T. B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14408; Y. F. Song, N. McMillan, D. L. Long, J. Thiel, Y. L. Ding, H. S. Chen, N. Gadegaard, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2349.
- [8] Y. Yan, H. B. Wang, B. Li, G. F. Hou, Z. D. Yin, L. X. Wu, V. W. W. Yam, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9233.
- [9] S. Landsmann, C. Lizandara-Pueyo, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5315.
- [10] R. Contant, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 568; K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445.
- [11] C. Y. Rong, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2932.
- [12] L. H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Dalton Trans.* **2004**, 3184.
- [13] C. M. Teague, X. Li, M. E. Biggin, L. Lee, J. Kim, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1974.
- [14] V. Artero, D. Laurencin, R. Villanneau, R. Thouvenot, P. Herson, P. Gouzerh, A. Proust, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2826.
- [15] T. J. R. Weakley, S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2935; C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407.
- [16] O. Glatter, O. Krattky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.
- [17] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55.
- [18] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233.